

⑩日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭53—125460

⑤Int. Cl.² 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ④公開 昭和53年(1978)11月1日
 C 08 L 77/00 25(1) D 41 6746—48
 C 08 K 3/38 C A B 25(1) A 232.42 7144—48 発明の数 1
 C 08 K 5/51 // C A B 審査請求 未請求
 (C 08 K 5/51
 C 08 K 3/38) (全 5 頁)

④ポリアミド組成物

⑦発明者 古川薫

高槻市古曾部町2丁目14の10
 ビューハイツ706

①特 願 昭52—40746

②出 願 昭52(1977)4月8日

⑦発明者 土田寿男

大津市本堅田町1300番地の1

⑧出 願 人 東洋紡績株式会社

大阪市北区堂島浜二丁目1番9号

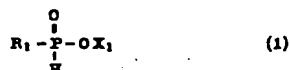
明 細 書

1 発明の名称

ポリアミド組成物

2 特許請求の範囲

ポリアミドに、(A)下記一般式で示されるホスフィン酸化合物(1)または亜ホスホン酸化合物(2)を上記ポリアミドに対してリンとして50～1000重量ppmと、(B)一般式 $XM_2O \cdot YB_2O_3 \cdot ZH_2O$ (ただしMはアルカリ金属、 $X \geq 1$ 、 $Y \geq 1$ 、 $Z \geq 0$ の整数を表わす。)で示されるホウ酸のアルカリ金属塩とを、ホウ素の量に換算して上記リン化合物に対し1～200倍モルとを配合したポリアミド組成物。



(ただし R_1 または R_2 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリールアルキル基であり、

X_1 、 X_2 、 X_3 はそれぞれ R_1 、 R_2 の各基またはアルカリ金属であり、 R_1 と X_1 とは連結して環構造を形成していてもよい。)

3 発明の詳細な説明

本発明は熔融時にゲル化しないポリアミド組成物に関するものであり、さらに詳しくはポリアミド、特にジアミン—ジカルボン酸型ポリアミドの熔融状態においてゲル化しやすいポリアミドにホスフィン酸化合物もしくは亜ホスホン酸化合物およびホウ酸のアルカリ金属塩を配合して熱劣化によるゲル化を防止し得るポリアミド組成物に関するものである。

一般にポリアミド、特にジアミン—ジカルボン酸型ポリアミド、たとえばポリヘキサメチレンアジペミド、ポリキシリレンアジペミド等は熔融状態における熱安定性が悪く、たとえ微量の存在しない系においても長時間高温に保つておくと三次元化した網状構造のゲル化物を生じ、このゲル化物が少しでも正常ポリマー中に混入していると、工業生産の際、重合、紡糸、延伸あるいは製膜、

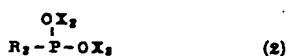
成形時の安定操業を阻害することが知られている。それ故ポリアミドの溶融時にゲル化しないことは、必要不可欠である。

従来ポリアミドの融点以下の温度で酸素の存在する系における熱酸化劣化防止法はかなり多く提案されている。ところがこれらの防止方法では、ポリアミドの融点以上でかつ酸素の存在しない系での熱劣化によるゲル化を防止することはほとんど不可能である。一方、酸素の存在しない系で溶融ポリアミドの熱劣化によるゲル化を防止する添加剤としてピロ亜リン酸塩（特公昭45-11836号参照）、有機ホスフィン酸のアミド化合物（特公昭45-35667号参照）、亜リン酸のモノもしくはジエステルマグネシウム塩（特公昭45-12986号参照）、亜リン酸およびオルトリン酸のモノもしくはジエステルのバリウム塩（特公昭46-38381号参照）、オストリン酸のモノもしくはジエステルの銅塩（特公昭46-38382号参照）などが知られている。これらの添加剤の効果は本発明の実施例に用いたゲル化判定法に従つて

判定すると、ポリマーの粘度を増加させるもの、発泡の激しいものあるいはポリマーとの相溶性の悪いものなどがあり、またゲル化防止能としては、無添加のものと比べて殆んどその効果が認められないかたとえ効果が認められてもゲル化時間が1.2～1.5倍延長する程度であり、このような程度では工業生産において問題となるゲル化の抑制に十分な効果を得ることが出来ない。またリン化合物とアルカリ金属ハロゲン化物を添加する方法があるが、この方法はポリアミド繊維などの成形物における強伸度の耐熱性については効果が知られているが、ポリアミド溶融物のゲル化防止作用には全く効果がない。

これまでに本発明者らは、ゲル化しやすい溶融ポリアミドのゲル化防止剤としてリン化合物およびアルカリ化合物、あるいはリン化合物、アルカリ化合物およびジカルボン酸無水物あるいはリン化合物、アルカリ化合物およびジアミンを添加し、これらのゲル化防止効果が著しく大きいことを発見し、前記ゲル化防止剤を公開している。（特公

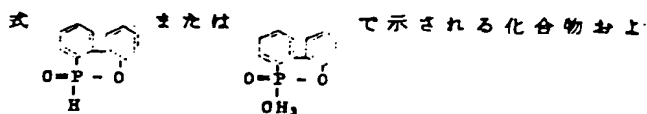
昭51-24297号、特公昭51-25065号、特公昭51-25066号参照）本発明者らはさらにゲル化しないポリアミド組成物について鋭意検討を続けた結果、本発明を完成するに至つた。すなわち本発明はポリアミドに、(a)下記一般式で示されるホスフィン酸化合物(1)または亜ホスホン酸化合物(2)を上記ポリアミドに対してリンとして50～1000ppmと、(b)一般式 $XM_2O \cdot YB_2O_3 \cdot ZH_2O$ （ただしMはアルカリ金属、 $X \geq 1$ 、 $Y \geq 1$ 、 $Z \geq 0$ の整数を表わす）で示されるホウ酸のアルカリ金属塩とを、ホウ素の量に換算して上記リン化合物に対し1～200倍モルとを配合したポリアミド組成物である。



（ただし R_1 または R_2 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリールアルキル基であり、 X_1 、 X_2 、 X_3 はそれぞれ R_1 、 R_2 の各基またはアルカ

リ金属であり、 R_1 と X_1 とは連結して環構造を形成していてもよい。

本発明において配合するホスフィン酸化合物および亜ホスホン酸化合物としてフェニル亜ホスホン酸、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸、フェニル亜ホスホン酸リチウム、フェニル亜ホスホン酸エチル、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸エチル、



これらの加水分解物ならびに上記ホスフィン酸化合物などが挙げられるが、特にホスフィン酸および亜ホスホン酸のアルカリ金属塩が好ましい。またホウ酸のアルカリ金属塩としてホウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウム、メタホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、三ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム、メタホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、等があげられる

が、いずれもこれらの化合物に限定されるものではない。

本発明においてホウ酸のアルカリ金属塩よりホウ酸のアルカリ土類金属塩、例えばホウ酸カルシウム、ホウ酸マグネシウムあるいはホウ酸と塩基性化合物の塩例えばホウ酸アンモニウム等が推奨されるが、後の加工性の面では多少優れているかも知れないが、これらの化合物の中には水に対する溶解度の小さいものや、ゲル化を促進するものがあるため本発明のホウ酸のアルカリ金属塩を用いるのがよい。また本発明のホウ酸のアルカリ金属塩より次ホウ酸あるいは過ホウ酸のアルカリ金属、例えば次ホウ酸カリウム、過ホウ酸ナトリウム等も推奨されるが、これらのホウ素化合物は不安定で容易に空気中酸素で還元されて分解するものやゲル化を促進するものがあり、取扱いが困難で実用的なものがないためゲル化防止効果の面では、本発明のホウ酸のアルカリ金属塩の方がはるかに優れている。

本発明組成物において配合するリン化合物の添

加量はポリアミドおよびそれらの共重合体および／またはブレンド体が含まれる。

本発明におけるリン化合物およびホウ酸のアルカリ金属塩をポリアミドに配合する方法としては、重合前または重合中に添加する、ポリアミドチップに直接粉末でまぶし混合あるいは溶液で混合する、あるいは該重合体に溶解混合する、もしくは該重合体を含む溶液に添加する方法などいずれを採用してもよい。またリン化合物とホウ酸のアルカリ金属塩を異なつた工程で別々に添加してもよく、ホウ酸のアルカリ金属塩を重合前に添加するときは、ホウ酸溶液と水酸化アルカリ溶液として別々に添加してもよい。またこれらの添加物のゲル化効果を効率よく発揮させるため、特定のジカルボン酸の環状無水物もしくはこれらの加水分解物、例えば無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、 α -フタル酸等あるいはジアミン化合物、例えば α -フェニレンジアミンおよび／またはその誘導体を併用して添加してもよい。得られた重合体の分子量の差は添加物の有無または添加の時

特開第53-125460(3)

加量はポリアミドに対してリンとして50～1000重量ppmであり、50重量ppm未満ではゲル化防止作用が乏しく、リンとして1000重量ppmを超えてもゲル化防止効果が上らず不経済である。本発明において特に好適なリン化合物の添加量はポリアミドに対してリンとして100～500重量ppmである。また併せて配合すべきホウ酸のアルカリ金属塩の量はリン化合物に対してホウ素の量にして2～100倍モルが好適である。

なお本発明で使用する前述の2種の添加剤の他に従来公知の艶消剤、粘度安定剤、耐光剤、および／あるいは耐熱剤などの併用することも可能である。

本発明において適用されるポリアミドとしては、例えばポリヘキサメチレンアジバミド、ポリヘキサメチレンセバカミド、ポリキシリレンアジバミド、ポリキシリレンセバカミド、ポリヘキサメチレンイソフタラミド、ポリパラキシリレンジカランジアミド、ポリシクロヘキササンビスメチレンジカランジアミドなどのジアミン-ジカルボン酸の

別によつて無視出来る程度である。

次に本発明の実施例を示すが、実施例において記載している溶液粘度とは、重合体1gを98%硫酸100ccに溶解し、オストワルト粘度計を用いて25℃における溶液相対粘度である。ゲル化時間とはポリマーを所定温度の一定スチーム圧気流下で加熱し、98～100%ギ酸に不溶の重合体が生じはじめるまでの加熱時間を時間で示したものである。なおギ酸に不溶の重合体が生じたかどうかの判定は重合体を10～20メッシュに粉砕し、これを0.1g採取し試験管に入れ、これに98～100%ギ酸20ccを加えて室温で放置し、4時間後にその溶解性を観察した。

実施例 1

メタキシリレンジアミンとアジピン酸との塩500g、蒸留水1000gおよび表1に示す各種添加剤をオートクレープに仕込み、窒素置換後加熱して内圧が10kg/cm²になるように水を蒸出しながら加熱をつづけ、内圧が260℃になれば90分間、内圧を10kg/cm²から大気圧まで徐々に放圧し、

さらに同温度、同圧力で1時間重合した後重合体を取り出しチップ状のポリマーを得た。得られたポリマーの溶液粘度および270℃で常圧スチーム気流下におけるゲル化時間を測定した。その結果を表1に示す。表1から明らかに、リン化合物およびホウ酸のアルカリ金属化合物を配合した本発明組成物のゲル化時間が著しく長くなることがわかる。

表 1

No.	添 加 剤				溶液粘度	ゲル化時間 (時間)
	リン化合物	添加量 (g)	ホウ素化合物	添加量 (g)		
1	なし	—	なし	—	2.23	18
2	フェニル重ホスホン酸	200	なし	—	2.25	16
3	フェニル重ホスホン酸 ナトリウム	200	なし	—	2.25	24
4	"	200	メタホウ酸 ナトリウム	8	2.31	30
5	"	200	メタホウ酸 ナトリウム	10	2.27	36
6	次亜リン酸ナトリウム	200	ホウ酸ナトリウム	20	2.20	40
7	"	500	"	20	2.35	35
8	"	200	ホウ酸カリウム	20	2.25	38
9	"	200	ホウ酸アンモニウム	20	2.28	13
10	"	200	ホウ酸	10	2.34	15

(*) 1) ポリアミドに対しリンとしての重量 ppm

(*) 2) リン化合物に対するホウ素化合物のホウ素量のモル比

添加し、実施例1と同様にポリメタキシリレンアジバミドを合成した。続いて表3に示した各種添加剤を該溶解重合体に添加混合し、冷却粉砕後、実施例1と同様、溶液粘度およびゲル化時間を測定した。その結果を表3に示す。

表3よりゲル化防止剤を添加して重合したものと同様に重合後添加したものとはその効果に差がないことがわかる。

表 3

No.	添 加 剤				溶液粘度	ゲル化時間 (時間)
	リン化合物	添加量 (g)	ホウ素化合物	添加量 (g)		
1	なし	—	なし	—	2.00	25
2	フェニル重ホスホン酸 ナトリウム	200	なし	—	2.02	27
3	"	200	メタホウ酸 ナトリウム	10	2.30	35
4	次亜リン酸ナトリウム	200	ホウ酸ナトリウム	10	2.31	33
5	"	200	"	20	2.28	37

(*) 添加量の単位は実施例1と同じ

実施例 4

ゲル化防止剤としてポリアミドに対し次亜リン酸ナトリウムをリンとして200重量ppm、ホウ酸ナトリウムをリン化合物に対してホウ素として

実施例 2

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の塩500g、蒸留水500gおよび表2のような添加物を加えて、実施例1と同様に重合を行つた。ただし重合時の温度は275℃まで上昇させた。このようにして得られた重合体の溶液粘度および常圧スチーム気流下290℃においてゲル化時間を測定した。その結果を表2に示す。表2からゲル化時間をおくらせるリン化合物とホウ素化合物との顕著な相乗効果が明確に理解される。

表 2

No.	添 加 剤				溶液粘度	ゲル化時間 (時間)
	リン化合物	添加量 (g)	ホウ素化合物	添加量 (g)		
11	なし	—	なし	—	2.70	27
12	次亜リン酸ナトリウム	200	なし	—	2.72	30
13	"	200	ホウ酸ナトリウム	20	2.72	48
14	なし	—	"	20	2.31	42

(*) 添加量の単位は実施例1と同じ

実施例 3

ゲル化防止剤を添加せずに粘度安定剤としてナイロン塩調製時にアジピン酸を1.0モル%過剰に

20倍モルになるように添加してポリメタキシリレンジアミドの重合を実施例1と同様に行つた。また比較のためゲル化防止剤を添加していないものについて重合を行つた。得られた重合体の溶液粘度は、ゲル化防止剤を添加したものでは2.28、無添加のものでは2.29であつた。十分に乾燥したチップをそれぞれ270℃に溶融しT-ダイよりチルロール上に押し出し得られた原膜を82℃で縦方向に3.4倍続いて105℃で横方向に3.6倍に各々5000g/分の速度で逐次2軸延伸した。次に延伸率2.4%にして200℃で30秒間熱固定し、厚さ20μ幅900mmの2軸延伸フィルムを得た。延伸フィルム90μ中に存在するゲル状物質の数を検査した結果表4のとおりであつた。表4より明らかなように本発明ゲル化防止剤を配合したポリアミドから得られた2軸延伸フィルムにはゲル状物質が少なく長時間均質な製膜を続けることができた。

表 4 延伸フィルム90%当りのゲル状物質の量

製膜時間(時間)	1	2	3	4	5	6
無添加ポリアミド	5個	10	9	17	14	9
本発明ポリアミド組成物	1個	0	1	2	0	1

特許出願人 東洋紡績株式会社